

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No. 8-329844

Date of Laid-Open: December 13, 1996

Application No. 7-273721

Filing date: September 28, 1995

Applicant: DAINIPPON PRINTING CO., LTD.

Inventors: Toshio Yoshihara et al.

Title of the Invention:

An alternating current plasma display and a method for producing the same

Claims (partial translation):

1. An alternating current plasma display comprising a front substrate and a back substrate that are opposed to each other to form a gas discharge space,

wherein one or both of the substrates has a pair of electrode covered with an dielectric layer, the surface of the dielectric layer being covered with a protecting layer, and

wherein the protecting layer is made of a film of an alkaline earth metal oxide, wherein the film is obtained by a process of preparing a coating liquid substantially comprising a partially hydrolyzed product of an alkaline earth metal compound having a hydrolizable reactive moiety, coating the coating liquid on a dielectric layer of a substrate, and heating the resultant substrate.

2. The alternating current plasma display of claim 1, wherein the

partially hydrolyzed product is produced from the following components:

(1) an alkaline earth metal compound having a hydrolyzable reactive moiety,

(2) an additive that can dissolve or disperse the alkaline earth metal compound in a solvent, and can proceed a rate-limiting hydrolysis of the compound,

(3) water in an amount that is less than the stoichiometrical amount for hydrolyzing the hydrolyzable reactive moiety in the compound, and

(4) an organic solvent.

4. The alternating current plasma display of claim 1, 2, or 3, wherein the alkaline earth metal compound having a hydrolyzable reactive moiety is at least one selected from a magnesium containing organic compound and a magnesium containing inorganic compound.

5. The alternating current plasma display of claim 4, wherein the magnesium containing organic compound is a magnesium alkoxide.

7. The alternating current plasma display of claim 2, 3, 4, 5, or 6, wherein the additive is at least one selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylic acid derivative, an alkanolamine, a glycol, a glycol derivative, and an organic compound having carbon-carbon triple bond.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-329844

(13)公開日 平成8年(1996)12月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
H 01 J 11/02			H 01 J 11/02	B
C 09 D 1/00	P C J		C 09 D 1/00	P C J
5/00	P S D		5/00	P S D
H 01 J 9/02			H 01 J 9/02	F

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 11 頁)

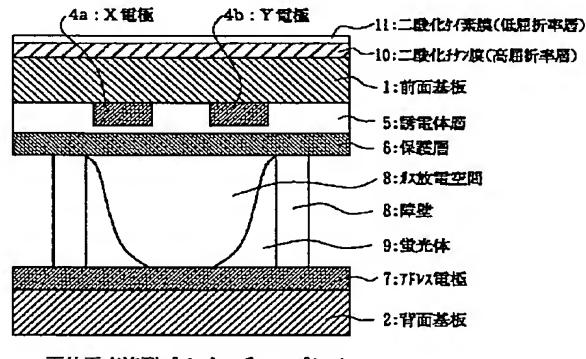
(21)出願番号	特願平7-273721	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22)出願日	平成7年(1995)9月28日	(72)発明者	吉原 傑夫 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-100673	(72)発明者	高橋 伸子 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(32)優先日	平7(1995)3月31日	(72)発明者	三田村 聰 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 光来出 良彦

(54)【発明の名稱】 交流型プラズマディスプレイ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 化学的手法により簡易で安定かつ低温製膜温度でも充分に製膜することができ、その膜は膜強度、密着性、保護作用等の優れた特性を有し、その膜を使用した交流型プラズマディスプレイは、放電開始電圧や駆動電圧(消費電力)の低下が図られ、しかも低コストで製造を可能とする交流型プラズマディスプレイ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の交流型プラズマディスプレイは、ガス放電空間を挟んで背面基板2と前面基板1が対向配置され、一方の基板又は両方の基板には、誘電体層5に覆われた互いに対となる電極が形成されると共に、誘電体層5の上には保護層6が形成されている。この保護層6は、加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物(例えば、マグネシウム化合物)からの部分加水分解物を基本的に含むコーティング液を誘電体層5からなる基板上に塗布した後、加熱して形成されたアルカリ土類金属酸化物膜(例えば、酸化マグネシウム膜)である。



面放電交流型プラズマディスプレイ

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板が対向配置され、一方の基板又は両方の基板には、誘電体層に覆われた互いに対となる電極が形成されると共に、誘電体層の上には保護層が形成されてなる交流型プラズマディスプレイにおいて、前記保護層が、加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を基本的に含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布した後、加熱することによって形成されたアルカリ土類金属酸化物膜であることを特徴とする交流型プラズマディスプレイ。

【請求項2】 前記部分加水分解物は、

- (1) 加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物、
- (2) 該アルカリ土類金属化合物を溶媒中に溶解又は分散させることができ、且つ加水分解反応を律速に行わせることができる機能を有する添加剤、
- (3) 該加水分解可能な反応部位に対する化学量論量以下の水、
- (4) 有機溶媒

からなる構成成分によって基本的に調製されたものであることを特徴とする請求項1記載の交流型プラズマディスプレイ。

【請求項3】 ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板が対向配置され、一方の基板又は両方の基板には、誘電体層に覆われた互いに対となる電極が形成されると共に、誘電体層の上には保護層が形成されてなる交流型プラズマディスプレイにおいて、前記保護層が、

- (1) 加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物、
- (2) 該アルカリ土類金属化合物を有機溶媒中に溶解又は分散させることができ、且つ加水分解反応を律速に行わせることができる機能を有する添加剤、
- (3) 有機溶媒

からなる構成成分によって調製された部分加水分解物を基本的に含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布した後、加熱することによって形成されたアルカリ土類金属酸化物膜であることを特徴とする交流型プラズマディスプレイ。

【請求項4】 前記加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物が、マグネシウム有機金属化合物、マグネシウム無機金属化合物から選ばれる少なくとも1種または2種以上であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の交流型プラズマディスプレイ。

【請求項5】 前記マグネシウム有機金属化合物が、マグネシウムアルコキシドである請求項4記載の交流型プラズマディスプレイ。

【請求項6】 前記アルカリ土類金属酸化物膜が粒子径0.3μm以下の大粒マグネシウム粒子で構成されていることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の

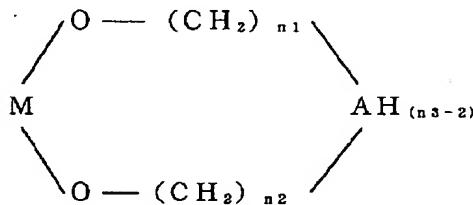
2

## 交流型プラズマディスプレイ。

【請求項7】 前記添加剤は、カルボン酸、カルボン酸誘導体、アルカノールアミン類、グリコール類、グリコール誘導体、及び炭素・炭素三重結合を有する有機化合物から選ばれた1種又は2種以上である請求項2、3、4、5又は6記載の交流型プラズマディスプレイ。

【請求項8】 前記アルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物が下記の構造式で示されることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の交流型プラズマディスプレイ。

## 【化1】

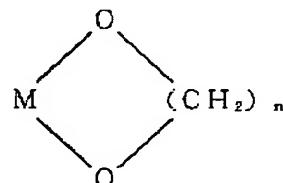


(但し、Mはアルカリ土類金属原子、Aはヘテロ原子、n<sub>1</sub>～n<sub>2</sub>は1以上の整数、n<sub>3</sub>はヘテロ原子の価数を表す。)

20

【請求項9】 前記アルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物が下記の構造式で示されることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の交流型プラズマディスプレイ。

## 【化2】



(但し、Mはアルカリ土類金属原子、nは1以上の整数を表す。)

30

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の交流型プラズマディスプレイを製造するにあたり、アルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布した後、加熱してアルカリ土類金属酸化物膜からなる保護層を形成することを特徴とする交流型プラズマディスプレイの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、交流型プラズマディスプレイ及びその製造方法に関し、特に誘電体層の表面に形成する保護層の形成技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 放電に伴う発光現象をディスプレイに利用するいわゆるプラズマディスプレイは、その電極（主としてITO）の構造から、放電空間に金属電極が露出している直流通じて、金属電極が誘電体層で覆われている

50

交流型とに大別される。プラズマディスプレイを薄型かつ大画面のカラーテレビに用いる場合には、メモリ機能を有して大型化に対応可能な交流型が好適であり、このような交流型プラズマディスプレイの誘電体層の表面には保護層（主として酸化マグネシウムからなる膜）が形成されている。

【0003】この保護層の形成方法は、薄膜法としてEB蒸着法、スパッタ法、CVD法等があり、厚膜法として酸化マグネシウム原料である塩基性炭酸マグネシウムをスプレーコートにより、基板上に厚膜を形成した後、焼成して金属酸化物とする方法があった（特公昭60-42579号公報、特公昭63-59221号公報、特公昭57-13983号公報）。また、コーティング法として酸化マグネシウム微粉末を、焼成後に酸化物となる液体バインダーに分散させ、酸化マグネシウム含有膜とする方法があった（特開平6-283020号公報）。

【0004】前記コーティング法においては、例えば、交流型プラズマディスプレイパネルの保護層として印刷法によりMgO膜を形成するのに用いられるMgO印刷ペーストは、粒径0.03～0.3μmの均一なMgO微粒子を含み、さらに該MgO微粒子をバインダー中に均一に分散させなければ、保護層としての耐スパッタ性に劣るものとなることが明らかにされている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記各方法のうち、EB蒸着法やスパッタ法、CVD法等の真空プロセスを用いた方法は、概して生産性が低くて高価になるという欠点に加え、プラズマディスプレイのような大きな被付着物を真空チャンバー内に収納するのが非常に困難であるという欠点があり、大画面化を想定した場合、設備費や生産性の点で問題があった。

【0006】コーティング法は、手軽な方法であることから鋭意検討がなされてきたにもかかわらず、満足できる性能を達成するには至っていなかった。その理由としては、過去に市販された酸化マグネシウム粒子混入ペーストは、該粒子が凝集するために、ペースト中への均一分散化が極めて困難であり、結果として均一性の高い保護層が得られにくく、そのため、通常の熱処理プロセスでは膜強度、密着性等が不十分であったり、また熱分解時に膜に亀裂を生じるといった問題を有しており、このような酸化マグネシウム粒子混入ペーストをディスプレイ表面のコーティングに用いた場合、必要なパネル特性を得られないからであった。

【0007】また、混入されている酸化マグネシウム粒子自体の粒子径が大きく、さらに、ペースト自体の粘度も大きいため、保護層厚の薄化が困難であり、これにともなって放電開始電圧や駆動電圧をなるべく低下させたにもかかわらず、それが実現できない不都合や透明性に劣る等の問題もあった。

【0008】これらの保護層に関連して金属酸化物膜をゾルゲル法により形成する方法を本発明者らは既に出願している（特願平6-271827号）。該方法は、加水分解可能な反応部位を有する金属化合物に対して加水分解を行って金属水酸化物ゾルを作製し、このゾルを基体上に塗布、焼成して、対応する金属酸化物膜を作製することにより、保護層の膜厚を薄くすることを可能とする方法である。

【0009】しかしながら、この方法において、加水分解したときに生成する金属水酸化物は、その種類によって析出しやすい傾向があり、例えば、特に、マグネシウム化合物を用いた場合には、加水分解反応により生成される水酸化マグネシウムは粒子として瞬時に析出し、沈澱する。このような水酸化マグネシウム粒子が析出したコーティング組成物を用いて、基体にコーティングを行い、通常の焼成プロセス（高温ではない焼成プロセス）でゲル化して得られた保護層は、基体上に酸化マグネシウムの各粒子が、いわば積もった状態に形成されるため、その膜の密度が低く、充分な膜強度が得られないことがあった。また、このようなコーティング組成物を用いて薄膜を形成した場合には、緻密な膜形成が不可能であるため保護層としての機能を充分に満たし得ないという欠点があった。

【0010】例えば、マグネシウムのアルコキシドとして、ゾルゲル反応によく利用されるマグネシウムジメトキシドMg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>はメトキシド基同志が会合した粉状の物質で、この物質単独で有機溶媒に溶解又は分散させることは非常に困難であり、安定なゾル溶液を作製することは困難であった。

【0011】一方、有機溶媒に溶解させた有機マグネシウムを含む溶液を基体に塗布し、熱分解して無色透明な酸化マグネシウムフィルムを形成する方法が、特開昭55-123657号公報により知られている。該公報に記載の酸化マグネシウムフィルムの形成方法においては、有機マグネシウムを含む溶液を基体に塗布した後、得られる塗膜の表面付近から加水分解反応が進行するため、水酸化マグネシウム粒子の析出が順次起り、得られる酸化マグネシウムフィルムは基板密着性が乏しいという問題があった。

【0012】また、前記特開昭55-123657号公報に記載の酸化マグネシウムフィルムの形成方法においては、有機マグネシウムを含む溶液を基体に塗布した後に主として加水分解反応が起こるため、該加水分解物の副産物として生成された有機物、いわゆる不純物が水酸化マグネシウム粒子内部に存在する可能性が大きく、酸化マグネシウムフィルムの製造過程において、この不純物を塗膜中から飛散させて除去させることが困難であるという問題があった。

【0013】また、前記特開昭55-123657号公報に記載の酸化マグネシウムフィルムの形成方法において

ては、有機マグネシウムを含む溶液を基体に塗布した後に主として加水分解反応が起こるため、析出する水酸化マグネシウムの粒子径を制御することが困難であり、その結果、得られる酸化マグネシウムフィルムが白濁しやすく、透明性に劣るという問題があった。

【0014】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、従来技術が有していた前述の欠点を解消し、化学的手法により簡易で安定かつ低温製膜温度でも充分に製膜することができる膜を提供し、その膜は膜強度、密着性、保護作用等に優れ、且つ透明性に優れた特性を有し、そのような膜を交流型プラズマディスプレイの誘電体層の保護膜とすることにより、放電開始電圧や駆動電圧（消費電力）の低下が図られ、しかも低コストで製造を可能とする交流型プラズマディスプレイ及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を解決するためになされたもので、本発明の交流型プラズマディスプレイは、ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板が対向配置され、一方の基板又は両方の基板には、誘電体層に覆われた互いに対となる電極が形成されると共に、誘電体層の上には保護層が形成されてなる交流型プラズマディスプレイにおいて、前記保護層が、加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を基本的に含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布した後、加熱することによって形成されたアルカリ土類金属酸化物膜であることを特徴とする。

【0016】前記本発明の交流型プラズマディスプレイの保護層に使用されるコーティング液は部分加水分解物を含み、該部分加水分解物は、（1）加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物、（2）該アルカリ土類金属化合物を溶媒中に溶解又は分散させることができ、且つ加水分解反応を律速に行わせることができる機能を有する添加剤、（3）該加水分解可能な反応部位に対する化学量論量以下の水、（4）有機溶媒からなる構成成分によって調製されたことを特徴とする。

【0017】本発明の交流型プラズマディスプレイの保護層に使用されるコーティング液には、上記のコーティング液組成と異なって、水を含んでいないなくてもよく、その場合には、本発明の交流型プラズマディスプレイは、ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板が対向配置され、一方の基板又は両方の基板には、誘電体層に覆われた互いに対となる電極が形成されると共に、誘電体層の上には保護層が形成されてなる交流型プラズマディスプレイにおいて、前記保護層が、（1）加水分解可能な反

応部位を有するアルカリ土類金属化合物、（2）該アルカリ土類金属化合物を有機溶媒中に溶解又は分散させることができ、且つ加水分解反応を律速に行わせることができる機能を有する添加剤、（3）有機溶媒からなる構成成分によって調製された部分加水分解物を基本的に含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布した後、加熱することによって形成されたアルカリ土類金属酸化物膜であることを特徴とする。

【0018】また、本発明の交流型プラズマディスプレイの製造方法は、前記交流型プラズマディスプレイを製造するのに、前記保護層を、アルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布した後、加熱してアルカリ土類金属酸化物膜として形成することを特徴とする。

## 【0019】

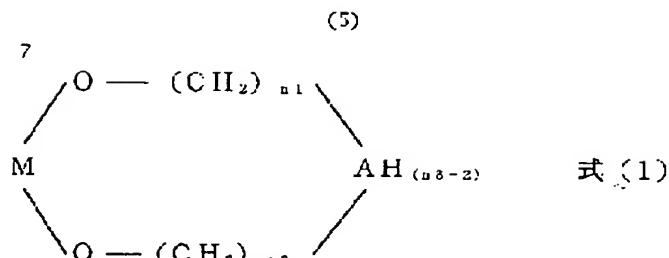
【発明の実施の形態】本発明の交流型プラズマディスプレイの保護層の製造原料となる「加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物」とは、水と反応させることによって加水分解して、アルカリ土類金属酸化物及び／又はアルカリ土類水酸化物が生成できる全てのアルカリ土類金属化合物をいい、特に、好ましくは、酸化マグネシウム及び／又は水酸化マグネシウムが生成することができる全てのマグネシウム化合物をいう。

【0020】具体的には、ゾルーゲル法による無機ガラスやセラミックスの前駆体として知られるマグネシウムアルコキシド誘導体、マグネシウムアセチルアセトネート誘導体、またはマグネシウムカルボキシレート誘導体などのいわゆる有機金属化合物や有機金属錯塩、酢酸マグネシウム等の有機金属化合物、並びに対応するマグネシウム硝酸塩、塩化物、硫酸塩などの無機金属化合物の1種または2種以上が使用できる。

【0021】前記保護層に使用されるコーティング液に含まれる添加剤は、カルボン酸、カルボン酸誘導体、アルカノールアミン類、グリコール類、グリコール誘導体、及び炭素・炭素三重結合を有する有機化合物から選ばれた1種又は2種以上である。これらの化合物は、難溶性のアルカリ土類金属化合物の溶解又は分散を促進し、水との接触を均一に行わせることができ、非常に律速な加水分解反応を行わせることができ、得られる溶液の粒子も非常に均一なものとなる。得られる溶液はアルカリ土類金属化合物と添加剤とが下記の式（1）又は式（2）の構造式の化合物を形成しているものと推定される。

## 【0022】

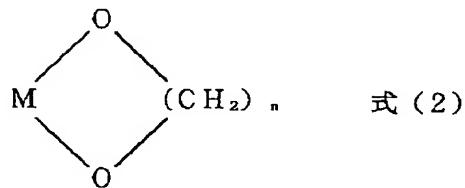
## 【化3】



(但し、Mはアルカリ土類金属原子、Aはヘテロ原子、  
n<sub>1</sub>～n<sub>2</sub>は1以上の整数、n<sub>2</sub>はヘテロ原子の価数を  
表す。)

【0023】

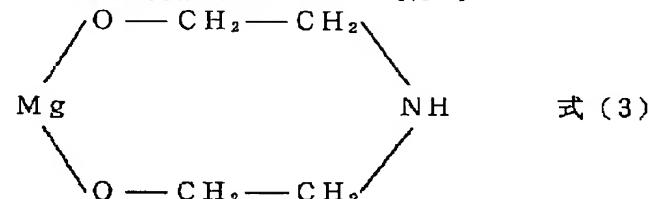
【化4】



(但し、Mはアルカリ土類金属原子、nは1以上の整数  
を表す。)

前記ヘテロ原子とは、複素環式化合物の環を構成してい  
る炭素以外の原子、例えば、窒素原子、イオウ原子、リ  
ン原子、フッ素原子等をいう。

【0024】本発明において、保護層に使用されるアル\*



【0026】ジエタノールアミン等の前記添加剤の機能  
は、次のように列挙される。即ち、有機溶媒にアルカリ  
土類金属アルコキシド、例えば、マグネシウムジメトキ  
シドを溶解又は分散させることができ、なお且つ、水の  
存在下で加水分解反応が一瞬に起こることなく非常に律  
速な加水分解反応を実現することができ、しかもそのゾ  
ル粒子の粒径を10nm～100nmの均一で非常に小  
さいものとすることができ、アルカリ土類金属アルコキ  
シドの部分加水分解物からなる非常に安定なゾル溶液を  
作製することができる。もし、上記の例で、ジエタノ  
ールアミンを用いないで、マグネシウムジメトキシドを加  
水分解すると、一瞬のうちに水酸化マグネシウムの大沈  
澱が生じてしまい、安定なゾル溶液とすることはできな  
い。

【0027】アルカリ土類金属アルコキシドに対して、  
前記のようなキレート構造を形成することができる前記  
ジエタノールアミン以外の添加剤としては、エチレング  
リコール、ジエチレングリコール、メチルセロソルブ等  
のエチレングリコール誘導体が挙げられる。特に、ジエ  
チレングリコールは分子内の酸素原子がアルカリ土類金  
属アルコキシド、例えば、マグネシウムジメトキシドの

\* カリ土類金属アルコキシドとして、マグネシウムジメトキシド [Mg(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] を用いた場合は、前記添  
加剤を使用しないで、マグネシウムジメトキシド単独で

10 有機溶媒に溶解又は分散させることは非常に困難であ  
る。しかしながら、ジエタノールアミン [HN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>] はその分子中のN原子とO原子において非  
常に強く分極しており、メタノール等の有機溶媒中にお  
いてこのジエタノールアミンの配位により、非常に安定  
な溶液を形成することができる。したがって、ジエタノ  
ールアミンは、特にマグネシウムジメトキシドを溶解又  
は分散させるための添加剤として使用される。この反応  
により得られる溶解物質は、恐らく、マグネシウムジメ  
トキシドのMgとジエタノールアミンのNとが配位した  
20 下記の式(3)で示されるキレート構造を形成している  
ものと推測される。

【0025】

【化5】

30 Mgと配位するものと推測され、より安定な分散液とな  
る。さらに、前記のようなキレート構造を形成するこ  
ができる別の化合物の例には、アセチレングリコール等  
の炭素・炭素三重結合を有する有機化合物を挙げること  
ができる。

【0028】本発明における保護層を形成するためのコ  
ーティング液を製造する際に、部分加水分解物生成反応  
を均一で効率良く進行させるために水を含んだ溶媒中で  
加水分解反応を行うことが好ましい。このような溶媒は  
特に限定されないが、アルコール、エステル、ケトン、  
40 あるいはプロピレンカーボネート、ヤープチロラクトン等の有機高誘電率溶媒が使用可能である。

【0029】生成した部分加水分解物は、上記液中に加  
水分解可能な反応部位に対する化学量論量以上の水の混  
入がない限り、極めて安定に保たれ、出発原料や水の量  
により部分加水分解物の形態は異なるが、低重合度の重  
合物、あるいは粒子径が0.3μm以下の超微粒子とし  
て溶媒中に溶解又は分散している。本発明で使用される  
コーティング液はこのような、加水分解可能な反応部位  
を有するアルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物  
が実質的に水の存在しない溶媒中に溶解又は分散された

状態のものをいう。

【0030】この部分加水分解物のコーティング液中の濃度は特に限定されないが、部分加水分解物の液中の安定性を考慮すると、重量比で0.1~30%とした方が液の長期保存が可能であり、より好ましい。

【0031】上記アルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物の生成は、上記アルカリ土類金属化合物の加水分解可能な反応部位に対し、化学量論量以下の水、具体的にはアルカリ土類金属化合物1モルに対して2モル未満の水を系内に添加することによって進行する。或いは、系内に水を添加しなくとも、大気中の水分が徐々に浸透することによって進行する。

【0032】この加水分解工程において、もし、加水分解可能な反応部位に対する化学量論量を越える水、具体的にはマグネシウム化合物1モルに対して2モルを越える水の存在下で上記マグネシウム化合物の加水分解が行われるならば、凝集性の強い水酸化マグネシウム粒子として液中に析出し、沈殿物となる。このようにマグネシウム化合物を完全加水分解した場合、Mg(OH)<sub>2</sub>が製造されるが、Mg(OH)<sub>2</sub>は瞬時にゲル化して析出する欠点を有すると共に、Mg(OH)<sub>2</sub>自体は、塗布の対象となる基板に対して密着性が悪く、特に、ガラス基板には密着性が悪く、高強度の塗膜とすることはできない。しかしながら、加水分解に使用される水の量が加水分解可能な反応部位に対する化学量論量以下である場合、加水分解が完全に行われず、溶液は安定なゾル状態を保った部分加水分解物となり、完全なMg(OH)<sub>2</sub>が生成されていないので、基板に対する密着性が高い。この部分加水分解物の生成反応は、室温において十分に進行するが、場合によっては反応速度を速めるために80°C程度まで加熱することも可能である。

【0033】また、部分加水分解物生成時に、塩酸やアンモニア等の加水分解物触媒を加え、加水分解反応を速やかに進行させることができる。

【0034】本発明の交流型プラズマディスプレイにおける2次電子放出比を上げる観点からは、保護層における酸化マグネシウムのその表面積を大きくすることが必要であり、酸化マグネシウムの粒子径は0.3μm以下、好ましくは0.1μm以下であることが望ましい。粒子径を0.3μm以下にし粒子間のすき間をなくすことにより表面積を大きくし、通常の熱処理プロセスでも、効率よく酸化マグネシウム膜が形成される。酸化マグネシウム膜の厚さは特に限定されないが、透明性の点から10μm以下で特に1μm以下のものが好ましい。

【0035】本発明の交流型プラズマディスプレイの製造方法は、マグネシウム化合物からの部分加水分解物を含むコーティング液を交流型プラズマディスプレイの誘電体層からなる基板上に塗布した後、加熱して酸化マグネシウム膜からなる保護層を形成することを特徴とする。

【0036】前記部分加水分解物を含むコーティング液は、誘電体層からなる基体上に塗布した後の乾燥工程において、塗膜中の溶剤が揮発するとともに、塗膜は大気中の水分を取り込み、さらに加水分解反応が進行して完全に加水分解され、通常、最終的に塗膜はアルカリ土類金属酸化物となる。例えば、マグネシウム化合物の部分加水分解物の塗布されたものは、塗布後に、加水分解反応が進行して、緻密な塗膜の完全なMg(OH)<sub>2</sub>となり、これを加熱処理することにより、高結晶性で且つ高密度なMgO膜とすることができます。このような高結晶性で且つ高密度なMgO膜は、完全加水分解物をコーティング原料とした場合には得ることができない。

【0037】このようにして得られた保護層は、特に加熱、焼成工程を施さなくても、常温でも、基体密着性が良好であるが、必要に応じて加熱、焼成などを行えば、さらに完全にアルカリ土類金属酸化物膜へ移行し、結晶性が高くなり、より強度が高く、且つより基体密着性が増す。このような加熱、焼成温度は、300~600°Cが好ましい温度範囲である。

【0038】前記コーティング液の前記基板上への塗布法はスピンドルコート法、ディップ法、スプレー法、ロールコーティング法、メニスカスコーティング法、バーコート法、カーテンフローコート法、流延法等種々の塗布法が適用できる。

【0039】以上のような方法によって得られる本発明の交流型プラズマディスプレイにおける保護層は、その膜厚が1μm以下の薄膜が実現でき、このような膜厚は従来のバインダーを用いたベーストでは実現不可能なものである。

【0040】本発明におけるアルカリ土類金属酸化物膜は交流型プラズマディスプレイの誘電体層からなる基板上に形成される保護層として使用されるが、その他基板にも特に限定されるものではなく目的に応じて使用できる。

【0041】本発明の交流型プラズマディスプレイによれば、加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を基本的に含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布した後、加熱して形成してなるアルカリ土類金属酸化物膜で構成しているので、保護層の膜厚を薄くすることができ、そのため放電開始電圧や駆動電圧の制御が促進されて消費電力が大幅に低下し、かつディスプレイ自体の厚さの薄化が実現できる。

【0042】本発明の交流型プラズマディスプレイにおける保護層は、加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を基本的に含むコーティング液を基体上に塗布してなるアルカリ土類金属酸化物層で構成されている。したがって、コーティング液中には、アルカリ土類金属化合物の加水分解物、例えば、水酸化マグネシウム等の析出物が生じることな

く、コーティング液はアルカリ土類金属の部分加水分解物のゾル粒子が非常に細かい粒子となって、実質的に水を含まない溶媒中に分散した状態となって、全体が透明の液となっている。

【0043】本発明で使用されるコーティング液は、前記アルカリ土類金属化合物の加水分解反応による中間体を非常に微小な粒子とることができ、かつ反応性の高い部分加水分解物としているので、このような本発明で使用されるコーティング液を用いて、塗布し、得られた塗膜を必要に応じて焼成した後に得られるアルカリ土類金属酸化物膜は、適度の大きさのアルカリ土類金属酸化物粒子が単に積み重ねられたような状態ではなく、0.3 μm以下の粒子が使用されることにより粒子間のすき間ができないため、アルカリ土類金属酸化物が平面的に均一に分布して基体表面に一体となった密着性及び高強度が高められた保護層となる。その結果、本発明の交流型プラズマディスプレイにおける保護層の薄膜化が更に促進され、消費電力の低下が更に促進される。

【0044】前記コーティング液におけるアルカリ土類金属化合物の部分加水分解物の濃度は、重量比0.1%未満であると充分な特性を発揮できず、30%より多いと膜厚が厚くなりすぎひび割れなどが生じるので、好ましい範囲は0.1~30重量%である。

【0045】また、本発明の交流型プラズマディスプレイの製造方法によれば、前記アルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を含むコーティング液を誘電体層からなる基板表面に対しコーティング法により保護層を形成しているので、大面積に対し簡易な手段で、且つ低コストで造膜が可能である。

#### 【0046】

##### 【実施例】

【実施例1】図1は本発明の交流型プラズマディスプレイのパネル（以下、パネルという）に適用した場合の好ましい実施態様を示し、面放電方式の交流型プラズマディスプレイの概略構造が示されている。

【0047】図1において、符号1、2は、それぞれガス放電空間3を挟んで互いに並行に対向配置された前面基板、背面基板である。これらの前面基板1、背面基板2は所定厚さのガラスから構成されている。

【0048】前面基板1の背面基板2に対向する面には、X電極4a及びY電極4bからなる電極対が形成されている。これら電極対はガラス製の誘電体層5で被覆されており、更にこの誘電体層5は、加水分解可能な反応部位を有するマグネシウム化合物からの部分加水分解物を基本的に含むコーティング液で塗布し、加熱することによって、酸化マグネシウム膜からなる保護層6で被覆される。

【0049】また、一方の背面基板2の前面基板1に対向する面には、アドレス電極7、障壁8及び蛍光体9が形成されている。さらに、前面基板1上には反射防止層

として、前記コーティング液による二酸化チタン膜（高屈折率層）10、及び二酸化ケイ素膜（低屈折率層）11が形成されている。

【0050】図2は、対向放電方式の交流型プラズマディスプレイの概略構造が示されており、前面基板1の背面基板2に対向する面には、X電極4aが形成され、該X電極4aはガラス製の誘電体層5で被覆されており、更にこの誘電体層5は、前記コーティング液による酸化マグネシウム膜からなる保護層6で被覆されている。また、一方の背面基板2の前面基板1に対向する面には、Y電極4b、誘電体層5、前記と同様にして形成された保護層6、及び障壁8と蛍光体9が形成されている。

【0051】さらに、前面基板1上には反射防止膜層として、二酸化チタン膜（高屈折率層）10、及び二酸化ケイ素膜（低屈折率層）11が形成されている。

【0052】前記保護層6の形成方法として、本実施例1では前記コーティング液をディップコート法により被覆して保護層6を形成することが可能である。ディップコート法で形成される保護層6は、薄膜法による造膜法と比較すると、大面積に対し低コストで造膜が可能であるから、例えば大面積（例えば対角40インチ程度）のプラズマディスプレイを低成本で製造できる。

【0053】また本実施例1のプラズマディスプレイにおいては、前記コーティング液を誘電体層5に対して塗布・焼成して保護層6を形成しているので、酸化マグネシウムゾル粒子は、誘電体層5の表面上においてその面方向が誘電体層5と平行な状態に生長しながら積層され、その結果、保護層6の膜厚を極めて薄くすることができる。

【0054】一般に交流型プラズマディスプレイの保護層は、2 μm以下の層厚で形成することが実用上最も必要充分な条件とされているが、この2 μm以下の層厚を、本実施例1によれば充分に形成することができる。その保護層6の層厚が、例えば、10 μm程度と厚いと、交流型プラズマディスプレイの重要な特性の一つであるメモリ機能の発生源である壁電荷の効果を弱めることになって駆動電圧を高くする必要が生じ、その結果として、駆動回路に用いるトランジスタの電圧を高耐圧仕様にせねばならなくなる。

【0055】ところで、前記コーティング液は、マグネシウム化合物からの加水分解物の析出がないので、塗布した場合に均一な薄膜を形成することができ、このようなコーティング液を用いて形成した酸化マグネシウム膜からなる保護層6は、膜厚の調節が任意に行え、2 μm以下程度の層厚の形成が可能となり、しかも膜強度が高いので亀裂により誘電体層5が露出する恐れがない。このように保護層6の層厚を薄くできることにより、駆動電圧の低下を促進することができ、コスト低下を実現することができると共に、プラズマディスプレイ自体の厚さを極めて薄くすることが可能となる。

## 【0056】〔実施例2〕

(酸化マグネシウム液の調製)以下の組成の混合物を室温で8時間攪拌して、マグネシウムジメトキシドのエタノール溶液を得た。

エタノール	117重量部
マグネシウムジメトキシド	15重量部
アルカノールアミン	18重量部

次に、上記エタノール溶液20重量部を、窒素雰囲気中で0.42重量部の水が添加されているエタノール70重量部に添加し、室温で5時間攪拌し、無色透明のマグネシウムジメトキシドの部分加水分解物のコーティング液を得た。

【0057】前記工程で得られたコーティング液を図1に示す誘電体層5の表面に対し、コーティング印刷法の一一種であるディップコーティング法により大気中で塗布した。塗布膜形成後、乾燥して、500°Cで2時間キープした熱処理(焼成)を施した。得られた酸化マグネシウム膜は完全に透明な膜であり、誘電体層5に対して、強い密着性(鉛筆硬度5H以上)を示した。

【0058】本実施例2の酸化マグネシウム膜からなる保護層の表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真( $\times 50.0K$ )を図3に示す。比較のために、図4に、誘電体層の表面に酸化マグネシウムを真空蒸着して保護層を作製した場合のその表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真( $\times 50.0K$ )を示し、図5に、次の比較例1により製造された、マグネシウムジメトキシドが完全加水分解されてなるコーティング組成物により得られた酸化マグネシウム膜からなる保護層の表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真( $\times 50.0K$ )を示す。

【0059】図3～図5によれば、本実施例2の酸化マグネシウム膜からなる保護層は、その表面の粒子が均一で微細であり、緻密な膜が形成されていることが分かる。

【0060】〔比較例1〕前記実施例2で調製されたエタノール溶液20重量部を窒素雰囲気中で1.0重量部(ジメトキシマグネシウムの加水分解可能な部位に対し、過剰量)の水をえたエタノール70重量部に添加し、室温で5時間攪拌したところ、水酸化マグネシウム粒子が形成され、液全体が白濁した。

【0061】得られた水酸化マグネシウム粒子分散液を前記実施例2の手法と同様にディップコーティング法により大気中で誘電体層に塗布したが、120°Cでの乾燥の過程で水酸化マグネシウム粒子が析出し、塗膜にはならなかった。

## 【0062】〔実施例3〕

(パネルの作製)図2に示される対向放電交流型プラズマディスプレイを次のようにして作製した。ガラス製の前面基板1上に真空蒸着法によりクロム電極としてX電極4aを形成し、次いで、真空蒸着法により誘電体層5を形成し、その誘電体層5上に前記実施例1の前記酸化

マグネシウム膜の形成方法により、酸化マグネシウム膜からなる保護層6を形成した。次いでこの背面基板1の保護層6上にスクリーン印刷で障壁8を形成した後、蛍光性物質を該障壁8に塗布して蛍光体9を形成した。

【0063】一方、ガラス製の背面基板2上に真空蒸着法により形成したクロム電極をバーニングしてY電極4bを形成した後、同じく真空蒸着法で該Y電極4b上に誘電体層5を形成した後に、前記実施例1の前記酸化マグネシウム膜の形成方法により、酸化マグネシウム膜からなる保護層6を形成した。前記背面基板2上のCr電極(Y電極4b)の膜厚は2000Å、誘電体層5の膜厚は8000Åであった。

【0064】前記各工程で得られた両者の基板を保護層を内側にして張り合わせ、障壁8に囲まれた空間部に、He-Xe(1.1%)ペニングガスを500 Torr封入して、本実施例3の対向放電交流型プラズマディスプレイを作製した。

【0065】得られた対向放電交流型プラズマディスプレイに対して、駆動波形が駆動周波数15kHz、デューティ比が23%の交流パルスにより、最小点火電圧Vfと最小維持電圧Vsmを測定した。その結果、最小点火電圧Vf=200V、最小維持電圧Vsm=145V、メモリーマージン(Vf-Vsm)55Vであった。この値は酸化マグネシウム膜として真空蒸着膜を用いた同構造のパネルと比較して、40～50V高いものであった。しかしメモリーマージンはほぼ同等の55Vであった。

【0066】これらの測定値から、本実施例3で得られた対向放電交流型プラズマディスプレイにおける酸化マグネシウム膜からなる保護層6は、充分な特性を発揮することがわかる。

## 【0067】

【発明の効果】本発明の交流型プラズマディスプレイにおける保護層は、加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布して形成することができるので、薄膜法に比較して、大面積の誘電体層に保護層を形成することができる。

【0068】本発明の交流型プラズマディスプレイにおける保護層は、加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物からの部分加水分解物を含むコーティング液を誘電体層からなる基板上に塗布して形成することができるので、アルカリ土類金属酸化物ゾル粒子が、誘電体層の表面上においてその面方向が誘電体層と平行な状態に生長しながら積層され、その結果、保護層の膜厚を極めて薄くすることができる。

【0069】本発明の交流型プラズマディスプレイにおける保護層となるアルカリ土類金属酸化物膜は粒子径0.3μm以下の水酸化マグネシウム粒子で構成されているので、保護層は均一で、薄くすることができる。その

ため、アルカリ土類金属酸化物がリッチな保護層となるので2次電子の放出効率の大幅な向上が期待できる。

【0070】本発明の交流型プラズマディスプレイにおける保護層は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の層厚の形成が可能であり、しかも膜強度が高いので亀裂により誘電体層が露出する恐れがない。したがって、駆動電圧の低下を促進することができ、コスト低下を実現することができると共に、プラズマディスプレイ自体の厚さを極めて薄くすることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の面放電方式の交流型プラズマディスプレイの概略を示す断面図である。

【図2】本発明の対向放電方式の交流型プラズマディスプレイの概略を示す断面図である。

【図3】実施例1の酸化マグネシウム膜からなる保護層の表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真であり、倍率 $\times 50,000$ Kのものである。

【図4】誘電体層の表面に酸化マグネシウムを真空蒸着して酸化マグネシウム膜からなる保護層を作製した場合のその表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真 ( $\times 50,000$ )

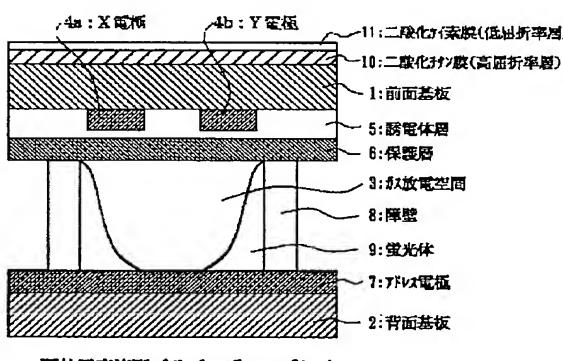
$\times 50,000$  K) である。

【図5】比較例1により製造された、マグネシウムジメトキシドが完全加水分解されてなるコーティング組成物により得られた酸化マグネシウム膜からなる保護層の表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真 ( $\times 50,000$  K) である。

#### 【符号の説明】

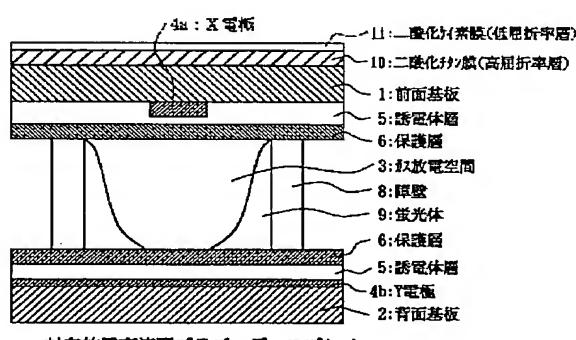
1	前面基板
2	背面基板
3	ガス放電空間
4a	X電極
4b	Y電極
5	誘電体層
6	保護層
7	アドレス電極
8	障壁
9	蛍光体
10	二酸化チタン膜(高屈折率層)
11	二酸化ケイ素膜(低屈折率層)

【図1】



面放電交流型プラズマディスプレイ

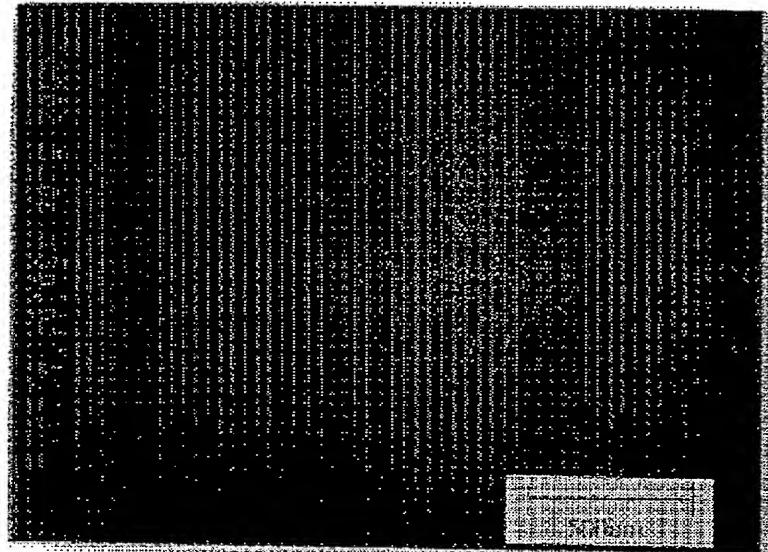
【図2】



対向放電交流型プラズマディスプレイ

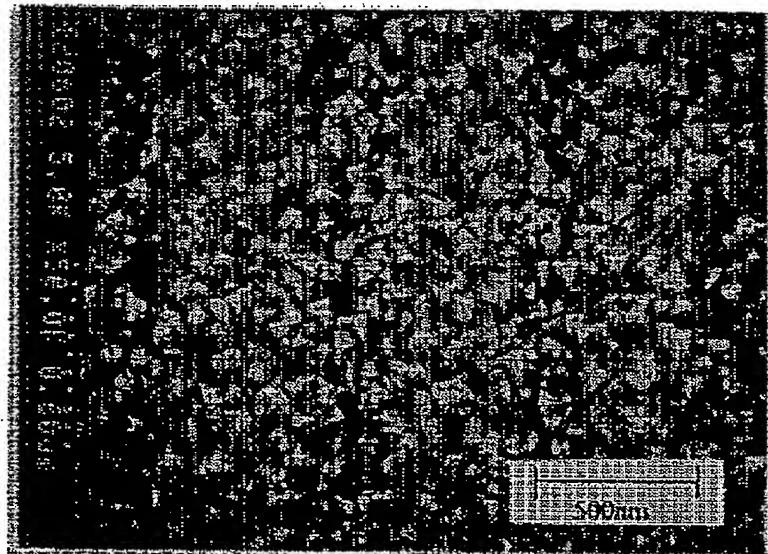
【図3】

医療代用写真



【図4】

医療代用写真



(11)

特開平8 329844

【図5】

表面代用写真

